

(54) COSMETIC

- (11) 60-169412 (A) (43) 2.9.1985 (19) JP
 (21) Appl. No. 59-26716 (22) 15.2.1984
 (71) SHISEIDO K.K. (72) ASA KIMURA(1)
 (51) Int. Cl. A61K7/00

PURPOSE: In coating the surface of mica with titanium dioxide, a cosmetic having improved color tone such as brightness, lightness, etc., consistency of appearance color and coherent color, etc., by forming a titanium compound layer comprising a low-order titanium oxide or titanium nitride oxide as an essential component between them.

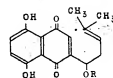
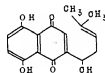
CONSTITUTION: The surface of mica is coated with (a) preferably 0.01~60wt% based on 100pts.wt. mica low-order titanium oxide or titanium nitride oxide or at least one of them, and the prepared coated surface is further coated with (b) titanium dioxide to give mica, which is added to cosmetic components, to give a cosmetic having pearly luster of consistency of appearance color and coherent color, and improved safety, stability to fading, change of color, change in smell, etc. with time, and dispersion stability to color unevenness, etc. In thickness of both the layers, the layer (a) has $\geq 200 \text{ \AA}$, preferably $\geq 900 \text{ \AA}$ in case of preparation of appearance color and coherent color with improved color tone except black, and the layer (b) has preferably 50~5,000 \AA .

(54) HYGIENIC COMPOSITION OF ORAL CAVITY

- (11) 60-169413 (A) (43) 2.9.1985 (19) JP
 (21) Appl. No. 59-24993 (22) 15.2.1984
 (71) MITSUI SEKIYU KAGAKU KOGYO K.K. (72) TEIJIROU MORIMOTO(1)
 (51) Int. Cl. A61K7/26

PURPOSE: A hygienic composition of oral cavity having improved preventing and remedying effect on diseases in the oral cavity such as dental caries, etc. by medicinal effects such as antimicrobial action, acne-remedying action, etc. of shikonin and/or Lithospermi Radix, obtained by blending hygienic composition of oral cavity with shikonin and/or Lithospermi Radix.

CONSTITUTION: A hygienic composition of oral cavity such as toothpaste, tooth powder, half paste dentifrice, dental ointment, water dentifrice, gargling agent, troche, chewing gum, etc. is blended with 0.001~0.5g, preferably 0.01~0.1g pure shikonin or total amount of shikonin and a compound shown by the formula I based on 100pts.wt. of the composition in case of a toothpaste composition comprising at least one selected from shikonin shown by the formula I and an extract such as Lithospermi Radix. The diseases are prevented by suppressing living and multiplication of bacteria of the genus Streptococcus of dental caries which cause diseases of oral cavity through antibacterial action of the components, and remedy of gingivitis, pyorrhea alveolaris, ulcerative stomatitis, etc. is promoted by promoting action on granulation.



(54) ENDERMIC ABSORPTION AGENT

- (11) 60-169414 (A) (43) 2.9.1985 (19) JP
 (21) Appl. No. 59-24421 (22) 14.2.1984
 (71) TAISHO SEIYAKU K.K. (72) HIROSHI YAMAGUCHI(5)
 (51) Int. Cl. A61K9/00, A61K9/70

PURPOSE: An endermic absorption agent applicable easily, capable of absorbing a necessary and sufficient amount of drug through the skin and the mucosa, obtained by dispersing a composite material of a drug and a water-soluble high polymer compound into a silicone elastomer.

CONSTITUTION: A composite material of a drug and a water-soluble high polymer compound (e.g. polyvinyl pyrrolidone, PVA, sodium alginate, sodium carboxymethyl cellulose) is uniformly blended with a curable silicone polymer (liquid) of two-part system, a catalyst (e.g., tin octanoate) is added to the blend, they are blended rapidly, cast into a mold, and cured to give the desired endermic absorption agent. The composite material is prepared by a method wherein both the compounds are dissolved in a common good solvent, and the solvent is distilled away, or a method wherein they are ground by a grinder such as colloidal mill, etc. and blended, or other methods.

⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-169412

⑬ Int. Cl.⁴

A 61 K 7/00

識別記号

庁内整理番号

7306-4C

⑭ 公開 昭和60年(1985)9月2日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全12頁)

⑮ 発明の名称 化粧料

⑯ 特 願 昭59-26716

⑰ 出 願 昭59(1984)2月15日

⑱ 発 明 者 木 村 朝 横浜市港北区新羽町1050番地 株式会社資生堂研究所内
⑲ 発 明 者 鈴 木 福 二 横浜市港北区新羽町1050番地 株式会社資生堂研究所内
⑳ 出 願 人 株 式 会 社 資 生 堂 東京都中央区銀座7丁目5番5号

明 細 書

1 発明の名称

化粧料

2 特許請求の範囲

嚚母表面が低次酸化チタン若しくは酸化窒化チタン又は低次酸化チタンと酸化窒化チタンの少くともいづれか一方を含有するチタン化合物で被覆され、さらにその表面が二酸化チタンで被覆されるチタン化合物で被覆された嚚母を配合することを特徴とする化粧料。

3 発明の詳細な説明

本発明は、有色の真珠光沢を有する新規な嚚料を配合した化粧料に関する。

従来から化粧料に用いられてきた嚚母チタン系嚚料は、化粧品原料基準追補Ⅱ注解第6版、P.56～P.57(昭和7年発行、薬事日報社)に記載されているように微細な薄片状嚚母の表面に二酸化チタン層を形成させたもので、真珠光沢と種々の干渉色を有しているが、外観色は常に白色に近く、

干渉色と一致した鮮やかな外観色を呈するものは皆無であった。

そこで従来、様々な外観色を出すためには、生成した嚚母チタン系嚚料に酸化鉄、紺青、酸化クロム、カーボンブラック、カーミンなどの有色嚚料を添加して対処していた。こうした有色の嚚母チタン系嚚料の安全性、安定性、耐光性、耐酸性、耐アルカリ性、耐溶媒性、耐熱性などは添加した有色嚚料の性質に負うところが多く、例えば紺青を添加した青色の嚚母チタン系嚚料はアルカリ溶液中で褪色し、カーミンを添加した赤色の嚚母チタン系嚚料は光によって褪色劣化する。一方、カーボンブラックを添加した黒色嚚母チタン系嚚料、酸化クロムを添加した緑色の嚚母チタン系嚚料などのように、カーボンブラックに混入する可能性のある3、4-ベンズピレンの発ガン性、あるいは六価クロムの腫瘍毒性など、安全性が問われているものも少なくない。

更に、上記有色の嚚母チタン系嚚料は有色嚚料を添加している為、化粧料等に添加した合、時

として製品中で褪色や色分かれを^成起したり、有色顔料の活性が原因で変色を起すなどの欠点があった。

本発明者らは上記事情に鑑み鋭意研究を重ねた結果、酵母表面が低次酸化チタン若しくは酸化窒化チタン又は低次酸化チタンと酸化窒化チタンの少くともいづれか一方を含有するチタン化合物で被覆され、さらにその表面が二酸化チタンで被覆されてなるチタン化合物で被覆された酵母が、明度、^色色度等の色調に優れ、外観色と干渉色が良く一致し、かつ安定性、安全性、耐光性、耐酸性、耐アルカリ性、耐希塩性、耐熱性等の原料特性にも優れていることを見出し、更にこのものを化粧料に配合した場合には、良好に分散し、褪色、色分かれや変色等をおこさないことを見出し、これらの知見にもとづいて本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は酵母表面が低次酸化チタン若しくは酸化窒化チタン又は低次酸化チタンと酸化窒化チタンの少くともいづれか一方を含有するチ

タン化合物で被覆されてなるチタン化合物で被覆された酵母を配合することを特徴とする化粧料である。

次に本発明の構成について述べる。

本発明の化粧料中に配合される上記チタン化合物で被覆された酵母の原料である酵母はどのようなものでもよく、一般には市販品の白酵母系酵母 (mussowite mica) を用いるが、場合によっては黒酵母などを用いることも可能である。粒径はとくに制限されないが、化粧料等の原料として利用する場合には一般市販の酵母 (粒径 1 ~ 50 μ 程度) のなかでも粒径が小さく粒子形状ができるだけ偏平なものが美しい色調と真珠光沢が発揮されやすいため好ましい。

本発明で用いる低次酸化チタンとはチタンの酸化度合が二酸化チタン (TiO_2) よりも低いものを指し、例えば Ti_2O 、 TiO 、 Ti_3O_3 、 Ti_2O_3 、 Ti_4O_5 等があげられる。

本発明で用いる酸化窒化チタンとは低次酸化チタンである一般化チタン (TiO) に窒素が固溶した

化合物 ($TixNyOz$) であり、その化合物は窒素の固溶量によって変るが、本発明においては x が 0.2 ~ 0.6、 y が 0.05 ~ 0.60、 z が 0.1 ~ 0.9 の値のものを用いる。

(以下余白)

本発明において用いられる低次酸化チタン若しくは酸化窒化チタン又は低次酸化チタンと酸化窒化チタンの少くともいづれか一方を含有するチタン化合物で被覆された酵母とは、酵母の表面が前記低次酸化チタンの少くとも一種で被覆されているか、若しくは酵母の^表表面が前記酸化窒化チタンの少くとも一種で被覆されているか、又は前記低次酸化チタンと酸化窒化チタンの少くともいづれか一方を必須成分として含有し、他に二酸化チタン等のチタン化合物を任意量含有するチタン化合物混合物で酵母表面が被覆されているものを指す。

本発明で配合されるチタン化合物で被覆された酵母を得る際の中間体となる低次酸化チタン若しくは酸化窒化チタン、又は低次酸化チタンと酸化窒化チタンの少くともいづれか一方を必須成分として含有するチタン化合物で被覆された酵母 (以下、中間体を略す。) において、低次酸化チタン又は酸化窒化チタンの含有量は酵母 100 部に対して 0.01 ~ 60 重量部であることが好ましい。

低次酸化チタン又は酸化窒化チタンの含有量が

0.01重量部未満では最終的に得られるチタン化合物で被覆された曇母は干渉色は有してこれと一致する外観色は得にくく、60重量部を超える場合は粒子の凝集をおこし易く好ましくない。

また上述の中間体において、曇母上に被覆されるチタン化合物の総量は厚さで200Å以上あることが好ましく、更に黒色以外の色調の優れた外観色および干渉色を得ようとする場合には900Å以上であることが好ましい。

本発明の化粧塗料中に配合されるチタン化合物で被覆された曇母において、その最外層たる二酸化チタンの量は層の厚さで50Å～5000Åであることが好ましい。

50Å未満では優れた色調のものは得られず、層の厚さが増すにつれてオーダーが上の干渉色とこれと一致する外観色を有する色調の優れたものが得られるが5000Å程度の厚さのままで十分である。

本発明の化粧塗料中に配合されるチタン化合物で被覆された曇母を製造するには種々の方法をとることができる。

元力を有するガスとヘリウムガス、アルゴンガス、窒素ガスなどの不活性ガスとの混合ガスによって加熱還元するか、あるいは曇母粒子表面に含水二酸化チタンを析出させたのち加熱し曇母チタンを生成させてこれを上記市販の曇母チタン系顔料と同様な方法で還元してもよい。又、還元の方法は上述の水素ガスやアンモニアガスのような還元ガスを用いる方法に限定されるものではなく、二酸化チタン被覆曇母を水素などの還元炎を用いて還元する方法や曇母チタン塩、例えば四酸化チタン塩に懸濁させ、この懸濁液を空気と水素の混合ガスの炎中で酸化分解させる方法をとることもできる。

(以下 余白)

まず、中間体の製造方法を例示すると、市販の二酸化チタン被覆曇母を500℃～1000℃、好ましくは700℃～900℃の温度で水素ガス及びアンモニアガスなどの還元力を有するガスの一種又は二種以上によって、あるいは、これら還元力を有するガスとヘリウムガス、アルゴンガス、窒素ガスなどの不活性ガスとの混合ガスによって加熱還元する方法、市販の二酸化チタン被覆曇母に二酸化チタンを混合し、該混合物を上記の方法によって市販の二酸化チタン被覆曇母に金属チタンを混合し、該混合物を真空中で500℃～1000℃、好ましくは700℃～900℃で加熱還元するなどの方法を挙げることができる。更にはデュポンの特許(特公昭43-28644号公報)に見られるようなチタンの無機酸塩(たとえば硫酸チタン)の水溶液を前述した曇母の存在下で加水分解し、曇母粒子表面に含水二酸化チタンを析出させ、これを500℃～1000℃好ましくは700℃～900℃の温度で水素ガス及びアンモニアガスなどの還元力を有するガスの一種又は二種以上によって、あるいはこれら還

次に上述のごとくして得られた中間体の表面を更に二酸化チタンで被覆する方法について例示すると、上述のごとくして得られた中間体を大気中で140℃～400℃の温度で加熱酸化する方法、チタンの無機酸塩(たとえば硫酸チタン)の水溶液を上述した中間体の存在下で加水分解しチタン化合物で被覆された曇母の表面に含水二酸化チタンを析出させた後これを大気中で加熱する方法、上記中間体に金属チタンを混合し大気中で焼成する方法、およびこれらの方法を併用する方法等があげられる。

本発明の化粧塗料中に配合されるチタン化合物で被覆された曇母において重要なことは、最内層である曇母と最外層である二酸化チタンとの間の中間層として低次酸化チタン又は酸化窒化チタンを必須として含むチタン化合物層が存在することである。この層が存在しなければ当初目的とした明度、彩度等の色調に優れ、外観色と干渉色の良好な一致性等は達成されない。中間層が全て低次酸化チタン又は酸化窒化チタンである場合には外

観色と干渉色が黒色のものが得られ、中間層が低次酸化チタン又は酸化窒化チタンの他に二酸化チタンをも含有する場合には、さらにその上に被覆する二酸化チタンの量を調節することにより銀色、金色、赤色、青色、緑色等の種々の外観色と干渉色を有するものを得ることができる。

上述したチタン化合物で被覆された雲母の本発明に係る化粧料への配合量は、粉末や顔料として一般に用いられる量の範囲で任意の量をとることができるが、通常 0.5 ～ 80 重量％、好ましくは 5 ～ 60 重量％程度である。チタン化合物で被覆された雲母の量が多量に過ぎると固型粉末製品の場合には成型性が悪くなる傾向にあり、又少量では色相、真珠光沢剤としての効果を発揮しにくい。

チタン化合物で被覆された雲母を配合する化粧料の剤型としては、乳液状、ローション状、クリーム状、軟膏状、スチック状、粉末状、固状、粉末層—水層—油層等の多層状等通常化粧料として用いられる形態のものであればいづれでも良い。又、用途もフェイシャル用化粧料、メイクア

ップ化粧料、頭髮用化粧料、ボディ用化粧料、芳香化粧料等どのようなものでも使用できるが、当然のことながらファンデーション、頬紅、白粉、眉目、口紅、美爪等のメイクアップ化粧料に最も好適である。

本発明の化粧料においては上記したチタン化合物で被覆された雲母の他に、高級脂肪族アルコール、高級脂肪族、エステル油、パラフィン油、ワックス等の油分、エチルアルコール、プロピレングリコール、ソルビトール、グルコース等のアルコール類、ムコ多糖類、コラーゲン類、アミノ酸、両性の各種界面活性剤、アラビアガム、キサンタンガム、ポリビニルピロリドン、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシビニルポリマー、変性又は未変性の粘土鉱物等の増粘剤、酢酸エチル、アセトン、トルエン等の溶剤、無機、有機の顔料、BHT、トコフェロール等の酸化防止剤、水、薬剤、紫外線吸収剤、有機、無機酸の塩からなるpH調整剤、キレート剤、

防腐剤、香料等通常化粧料に用いられる原料が適宜選択され、配合される。

本発明に係る化粧料は、干渉色と一致した鮮やかな外観色を有するチタン化合物で被覆された雲母を配合することにより、

- ① 外観色と皮膚へ塗布した時の色が一致した真珠光沢を有する化粧料が得られること。
 - ② 安全性に優れること。
 - ③ 褪色、変色、変臭等を起こさず経時安定性に優れること。
 - ④ 色分け、色むら等を起こさず分散安定性に優れること。
- 等の効果を有する。

次に本発明の化粧料に配合されるチタン化合物で被覆された雲母について、製造例をあげて説明する。

(以下 余白)

製造例 1

雲母 50 g をイオン交換水 500 g に添加して十分に攪拌し均一に分散させた。得られた分散液に濃度 40 重量％の硫酸チタニル水溶液 20.85 g を加えて、攪拌しながら加熱し 6 時間煮沸させた。放冷後、河流水洗し 900℃ で焼成して、二酸化チタンで被覆された雲母（雲母チタン）80 g を得た。次に得られた雲母チタンを流速 3 ℓ/分 のアンモニアガス気流下で 700℃、6 時間の還元処理を行ない、冷却後、粉末 78 g を回収した。得られた粉末は外観色、干渉色ともに青色の真珠光沢を呈するものであった（中間体 A）。

この中間体 A の粒子の表面状態は第一図の走査型電子顕微鏡写真に示す通りである。これによれば、中間体 A の粒子一個の表面が微粒子状のもので充分に被覆されている状態を観察することができる。

また、この中間体 A の X 線回折図（04-K α 線）は第二図に示すとおりであり、これはよれば雲母の回折ピークの他に回折角（ブラッグ角 θ ）

25.3° 付近にピークが認められる。これはアナターゼ型二酸化チタンの最強ピークの(101)に相当している。また、ブラッグ角 2θ が43° 付近と37° 付近にややブロードのピークが認められるがこのピークはASTM 検案からASTM 規格 6-117 の二酸化チタン(TiO)とASTM 規格 6-0642 の窒化チタン(TiN)の回折角の中間付近である。このことを結晶学的に説明すれば、酸化チタンと窒化チタンは同一結晶系の立方晶系で、格子定数が異なるために回折角が異なる。すなわち、中間体A中に含まれていて、X線の回折角 2θ が43°と37° 付近に認められる化合物は二酸化チタンと窒化チタンの固溶体の状態であることを意味している。固溶体を一般式で示せば $Ti_{1-x}NyO_2$ となり酸化窒化チタンである。X線回折線の強度比からその組成比を求めると中間体Aは雲母が60重量%、二酸化チタンが22.7重量%、酸化窒化チタンが17.3重量%の組成比であった。更に酸素量と窒素量を定量するためLAGO社製TO-136型で酸素、窒素の同時定量分析を行なった。その結果酸素が42.7重量%、

窒素が4.3重量%であった。上述の組成分析の結果から酸化窒化チタンはTiO30N0190051であることが分かる。

前述のごとく、雲母表面が二酸化チタンと酸化窒化チタンとで被覆されていることが明らかとなった中間体A50gを更にイオン交換水500gに添加して十分に攪拌し均一に分散させた。得られた分散液に濃度40重量%の硫酸チタニル水溶液300gを加えて、攪拌しながら加熱し6時間熟成させた。放冷後、尹過水洗し200℃で乾燥して、本発明の化粧料に配合するチタン化合物で被覆された雲母100gを得た。得られた粉末は鮮やかな緑色の外観色とこれと一致する干渉色を有し真珠様光沢をも有するものであった。

このものの組成はX線回折とLAGO社製のガス分析の結果から雲母30.3重量%、二酸化チタン61.0重量%、酸化窒化チタン8.7重量%であった。
 (第3図に、^{1000倍}被覆した雲母のSEM写真(倍率10,000倍)の、このものの表面状態は第一図の走査型電子顕微鏡写真)に示す通りである。写真によれば、粒子一個の表面が微粒子状のもので充分に被覆され

ている状態を観察することができる。

さらに得られた粉末のESOA (Electron Spectroscopy of Chemical Analysis) にてTi2P結合エネルギーを分析した結果を第4図に示す。

(以下余白)

装置は島津製作所製ESOA 650Bを使用した。図中(1)は得られた粉末の表面層を分析したもの、(2)はアルゴンエッチングを施し表面から700Åの深さの層を分析したもの、(3)は同じく表面から1000Åの深さの層を分析したものである。(1)、(2)、(3)に共通にみられるピーク(A)は二酸化チタン(TiO₂)の結合エネルギーピークであり、(2)にのみ見られる(B)および(C)のピークはそれぞれ一酸化チタン(Ti-O)と窒化チタン(Ti-N)の結合エネルギーピークである。

図から明かなように得られた粉末は雲母の表面が二酸化チタンと酸化窒化チタンとで被覆され、さらにその表面が二酸化チタンで被覆されていることがわかる。

製造例2

製造例1と同様にして得た中間体A50gをイオン交換水500gに添加して十分攪拌し均一に分散させた後、この分散液に濃度40重量%の硫酸チタニル水溶液300gを加えて攪拌しながら加熱し、6時間熟成させた。放冷後尹過水洗し200℃で乾

機して、本発明の化粧料に配合するチタン化合物で被覆された酵母粉末80gを得た。得られた粉末は鮮やかな赤紫色の外観色とこれと一致する干渉色を有し、かつ真珠様光沢をも有するものであった。このものの組成は製造例1と同様の分析結果から酵母366重量%、二酸化チタン329重量%、酸化窒化チタン105重量%であった。又、鮮やかな赤紫色の外観色とこれと一致する干渉色を有し、かつ真珠様光沢を有する粉末の走査型電子顕微鏡写真によると、粒子一個の表面が微粒子状のもので充分に被覆されている状態を観察することができた。

製造例3

製造例1と同様にして得た中間体A 50gをイオン交換水500gに添加して十分攪拌し均一に分散させた後、この分散液に濃度40重量%の硫酸チタニル水溶液250gを加えて攪拌しながら加熱し、6時間煮沸させた。放冷後、戸過水洗し200℃で乾燥して、本発明の化粧料に配合するチタン化合物で被覆された酵母粉末90gを得た。得られた粉末

は鮮やかな青色の外観色とこれと一致する干渉色を有し、かつ真珠様光沢をも有するものであった。このものの組成は製造例1と同様の分析結果から酵母331重量%、二酸化チタン574重量%、酸化窒化チタン95重量%であった。又、この粉末の走査型電子顕微鏡写真によると、粒子一個の表面が微粒子状のもので充分に被覆されている状態を観察することができた。

製造例4

酵母50gをイオン交換水500gに添加して十分に攪拌し均一に分散させた。得られた分散液に濃度40重量%の硫酸チタニル水溶液3125gを加えて、攪拌しながら加熱し6時間煮沸させた。放冷後、戸過水洗し200℃で乾燥して、表面が二酸化チタンで被覆された酵母(酵母チタン)100gを得た。次に得られた酵母チタンを流速1ℓ/分のアンモニアガスと流速3ℓ/分の窒素ガスとの混合ガスを気流下で800℃、4時間の還元処理を行い、冷却後、粉末を回収した。得られた粉末は外観色、干渉色ともに緑色の真珠光沢を呈するものであ

た(中間体B)。

また、この中間体Bを製造例1で示した中間体Aと同様な方法で組成比を求めると、中間体Bは酵母が495重量%、二酸化チタンが101重量%、酸化窒化チタンが404重量%の組成比であった。また、酸素量と窒素量から酸化窒化チタンはTi_{0.35}N_{0.29}O_{0.37}であった。

この中間体B 50gを更にイオン交換水500gに添加して十分に攪拌し均一に分散させた。得られた分散液に濃度40重量%の硫酸チタニル水溶液2125gを加えて、攪拌しながら加熱し6時間煮沸させた。放冷後、戸過水洗し200℃で乾燥して、本発明の化粧料に配合するチタン化合物で被覆された酵母粉末84gを得た。得られた粉末は外観色、干渉色ともに鮮やかな緑色を呈し、真珠様光沢をも有するものであった。また、このものの組成は酵母が293重量%、二酸化チタンが444重量%、酸化窒化チタンが238重量%であった。

(以下余白)

製造例5

製造例4と同様にして得た中間体B 50gをイオン交換水500gに添加して十分攪拌し均一に分散させた後、この分散液に濃度40重量%の硫酸チタニル水溶液136gを加えて攪拌しながら加熱し、6時間煮沸させた。放冷後、戸過水洗し200℃で乾燥して、本発明の化粧料に配合するチタン化合物で被覆された酵母粉末75gを得た。得られた粉末は鮮やかな赤紫色の外観色とこれと一致する干渉色を有し、かつ真珠様光沢をも有するものであった。また、このものの組成は酵母が328重量%、二酸化チタンが404重量%、酸化窒化チタンが268重量%であった。

製造例6

製造例4と同様にして得た中間体B 50gをイオン交換水500gに添加して十分攪拌し均一に分散させた後、この分散液に濃度40重量%の硫酸チタニル水溶液1875gを加えて攪拌しながら加熱し6時間煮沸させた。放冷後、戸過水洗し200℃で乾燥して、本発明の化粧料に配合するチタン化合物で

被覆された雲母粉末 80 g を得た。得られた粉末は鮮やかな青色の外観色とこれと一致する干渉色を有し、かつ真珠様光沢を有するものであった。またこのものの組成は雲母が 30.7 重量%、二酸化チタンが 44.2 重量%、酸化窒化チタンが 25.1 重量%であった。

前述のごとくして得た製造例 1~6 の粉末について下記のテスト法により評価した。

- (a) 外観色および干渉色を肉眼により識別した。
 (b) 色調：カラーアナライザー 607 を用い、粉末セル法により色相(H)、明度(V)、彩度(C)を測定した。
 (c) 酸安定性：試料 1.5 g を共栓付の 50 ml 試験管に入れこれに 2 N 塩酸水溶液 30 ml を加えて分散後、試験管を立てて静置し、24 時間後の色調を肉眼で観察した。

(判定)

◎印：色調に変化がなく極めて安定。

△印：徐々に褪色し、色調がうすく白っぽくなる。

×印：褪色し、白色に変化。

- (4) アルカリ安定性：試料 1.5 g を共栓付 50 ml 入り

(7) 分散安定性：試料を 1.0 g、共栓目盛付 50 ml 試験管に入れ、これに 0.2 重量%のヘキサメタリン酸水溶液 50 ml を加えて、ポリトロンにて 30 秒間分散させ、更にこの分散液を超音波にて分散させた。分散後、試験管を立てて静置し、静置直後、5 分間後、10 分間後、30 分間後、1 時間後の分散状態を肉眼で観察した。

(判定)

○印：沈降がなく良好な分散性を示す。

△印：色分れを伴い沈降が進んでいる。

×印：色分れを伴い完全に沈降する。

(以下余白)

試験管に入れ、これに 2 N 苛性ソーダ水溶液 30 ml を加えて分散後、試験管立てに静置し 24 時間後の色調を肉眼で観察した。

(判定)

◎印：色調に変化がなく極めて安定。

△印：徐々に褪色し、色調がうすく白っぽくなる。

×印：褪色し白色に変化。

(5) 光安定性：試料をタルク(逸田製粉社製)と 3:7 の割合で混合し、該混合物 2.5 g を厚さ 3 mm 一辺 20 mm の正方形のアルミ製中皿に成型し、これにキセノンランプを 30 時間照射した。照射後の色調と照射前の色調をカラーアナライザー 607 を用いて測定して、測定値から照射前後の色差(ΔE)を求めた。

(6) 熱安定性：試料を 30 ml 入磁性ルフボに 3 g 秤取り、大気中で 200℃、300℃、400℃の各温度条件下、2 時間加熱処理した。処理後の粉末をカラーアナライザー 607 で測定し、処理前の原料との色差(ΔE)を求めた。また色調変化を肉眼観察した。

前述の項目について評価するにあたり、比較原料として下記のものをとりあげ、同一の方法で評価した。

比較原料 1：クロイツネ ジュムトーン アメジスト

2：クロイツネ ジュムトーン サファイア

3：クロイツネ スーパーグリーン

(上記 3 品はいづれも米国 Meerl 社製市販品)

4：製造例 1 中の中間体 A

5：4 中の B

結果を表 1 に示す。

表 1 から明らかなように本発明の化粧料中に配合されるチタン化合物で被覆された雲母は、明度、彩度等の色調に優れ、外観色と干渉色の良好なる一貫性を有し、耐酸性、耐アルカリ性、耐光性、耐熱性、分散安定性にも優れている。

(以下余白)

表 1

(1)		(2)		(3)		(4)		(5)		(6)		(7)		(8)		(9)		(10)		(11)		(12)		(13)		(14)		(15)		(16)		(17)		(18)		(19)		(20)		(21)		(22)		(23)		(24)		(25)		(26)		(27)		(28)		(29)		(30)		(31)		(32)		(33)		(34)		(35)		(36)		(37)		(38)		(39)		(40)		(41)		(42)		(43)		(44)		(45)		(46)		(47)		(48)		(49)		(50)		(51)		(52)		(53)		(54)		(55)		(56)		(57)		(58)		(59)		(60)		(61)		(62)		(63)		(64)		(65)		(66)		(67)		(68)		(69)		(70)		(71)		(72)		(73)		(74)		(75)		(76)		(77)		(78)		(79)		(80)		(81)		(82)		(83)		(84)		(85)		(86)		(87)		(88)		(89)		(90)		(91)		(92)		(93)		(94)		(95)		(96)		(97)		(98)		(99)		(100)		(101)		(102)		(103)		(104)		(105)		(106)		(107)		(108)		(109)		(110)		(111)		(112)		(113)		(114)		(115)		(116)		(117)		(118)		(119)		(120)		(121)		(122)		(123)		(124)		(125)		(126)		(127)		(128)		(129)		(130)		(131)		(132)		(133)		(134)		(135)		(136)		(137)		(138)		(139)		(140)		(141)		(142)		(143)		(144)		(145)		(146)		(147)		(148)		(149)		(150)		(151)		(152)		(153)		(154)		(155)		(156)		(157)		(158)		(159)		(160)		(161)		(162)		(163)		(164)		(165)		(166)		(167)		(168)		(169)		(170)		(171)		(172)		(173)		(174)		(175)		(176)		(177)		(178)		(179)		(180)		(181)		(182)		(183)		(184)		(185)		(186)		(187)		(188)		(189)		(190)		(191)		(192)		(193)		(194)		(195)		(196)		(197)		(198)		(199)		(200)		(201)		(202)		(203)		(204)		(205)		(206)		(207)		(208)		(209)		(210)		(211)		(212)		(213)		(214)		(215)		(216)		(217)		(218)		(219)		(220)		(221)		(222)		(223)		(224)		(225)		(226)		(227)		(228)		(229)		(230)		(231)		(232)		(233)		(234)		(235)		(236)		(237)		(238)		(239)		(240)		(241)		(242)		(243)		(244)		(245)		(246)		(247)		(248)		(249)		(250)		(251)		(252)		(253)		(254)		(255)		(256)		(257)		(258)		(259)		(260)		(261)		(262)		(263)		(264)		(265)		(266)		(267)		(268)		(269)		(270)		(271)		(272)		(273)		(274)		(275)		(276)		(277)		(278)		(279)		(280)		(281)		(282)		(283)		(284)		(285)		(286)		(287)		(288)		(289)		(290)		(291)		(292)		(293)		(294)		(295)		(296)		(297)		(298)		(299)		(300)		(301)		(302)		(303)		(304)		(305)		(306)		(307)		(308)		(309)		(310)		(311)		(312)		(313)		(314)		(315)		(316)		(317)		(318)		(319)		(320)		(321)		(322)		(323)		(324)		(325)		(326)		(327)		(328)		(329)		(330)		(331)		(332)		(333)		(334)		(335)		(336)		(337)		(338)		(339)		(340)		(341)		(342)		(343)		(344)		(345)		(346)		(347)		(348)		(349)		(350)		(351)		(352)		(353)		(354)		(355)		(356)		(357)		(358)		(359)		(360)		(361)		(362)		(363)		(364)		(365)		(366)		(367)		(368)		(369)		(370)		(371)		(372)		(373)		(374)		(375)		(376)		(377)		(378)		(379)		(380)		(381)		(382)		(383)		(384)		(385)		(386)		(387)		(388)		(389)		(390)		(391)		(392)		(393)		(394)		(395)		(396)		(397)		(398)		(399)		(400)		(401)		(402)		(403)		(404)		(405)		(406)		(407)		(408)		(409)		(410)		(411)		(412)		(413)		(414)		(415)		(416)		(417)		(418)		(419)		(420)		(421)		(422)		(423)		(424)		(425)		(426)		(427)		(428)		(429)		(430)		(431)		(432)		(433)		(434)		(435)		(436)		(437)		(438)		(439)		(440)		(441)		(442)		(443)		(444)		(445)		(446)		(447)		(448)		(449)		(450)		(451)		(452)		(453)		(454)		(455)		(456)		(457)		(458)		(459)		(460)		(461)		(462)		(463)		(464)		(465)		(466)		(467)		(468)		(469)		(470)		(471)		(472)		(473)		(474)		(475)		(476)		(477)		(478)		(479)		(480)		(481)		(482)		(483)		(484)		(485)		(486)		(487)		(488)		(489)		(490)		(491)		(492)		(493)		(494)		(495)		(496)		(497)		(498)		(499)		(500)		(501)		(502)		(503)		(504)		(505)		(506)		(507)		(508)		(509)		(510)		(511)		(512)		(513)		(514)		(515)		(516)		(517)		(518)		(519)		(520)		(521)		(522)		(523)		(524)		(525)		(526)		(527)		(528)		(529)		(530)		(531)		(532)		(533)		(534)		(535)		(536)		(537)		(538)		(539)		(540)		(541)		(542)		(543)		(544)		(545)		(546)		(547)		(548)		(549)		(550)		(551)		(552)		(553)		(554)		(555)		(556)		(557)		(558)		(559)		(560)		(561)		(562)		(563)		(564)		(565)		(566)		(567)		(568)		(569)		(570)		(571)		(572)		(573)		(574)		(575)		(576)		(577)		(578)		(579)		(580)		(581)		(582)		(583)		(584)		(585)		(586)		(587)		(588)		(589)		(590)		(591)		(592)		(593)		(594)		(595)		(596)		(597)		(598)		(599)		(600)		(601)		(602)		(603)		(604)		(605)		(606)		(607)		(608)		(609)		(610)		(611)		(612)		(613)		(614)		(615)		(616)		(617)		(618)		(619)		(620)		(621)		(622)		(623)		(624)		(625)		(626)		(627)		(628)		(629)		(630)		(631)		(632)		(633)		(634)		(635)		(636)		(637)		(638)		(639)		(640)		(641)		(642)		(643)		(644)		(645)		(646)		(647)		(648)		(649)		(650)		(651)		(652)		(653)		(654)		(655)		(656)		(657)		(658)		(659)		(660)		(661)		(662)		(663)		(664)		(665)		(666)		(667)		(668)		(669)		(670)		(671)		(672)		(673)		(674)		(675)		(676)		(677)		(678)		(679)		(680)		(681)		(682)		(683)		(684)		(685)		(686)		(687)		(688)		(689)		(690)		(691)		(692)		(693)		(694)		(695)		(696)		(697)		(698)		(699)		(700)		(701)		(702)		(703)		(704)		(705)		(706)		(707)		(708)		(709)		(710)		(711)		(712)		(713)		(714)		(715)		(716)		(717)		(718)		(719)		(720)		(721)		(722)		(723)		(724)		(725)		(726)		(727)		(728)		(729)		(730)		(731)		(732)		(733)		(734)		(735)		(736)		(737)		(738)		(739)		(740)		(741)		(742)		(743)		(744)		(745)		(746)		(747)		(748)		(749)		(750)		(751)		(752)		(753)		(754)		(755)		(756)		(757)		(758)		(759)		(760)		(761)		(762)		(763)		(764)		(765)		(766)		(767)		(768)		(769)		(770)		(771)		(772)		(773)		(774)		(775)		(776)		(777)		(778)		(779)		(780)		(781)		(782)		(783)		(784)		(785)		(786)		(787)		(788)		(789)		(790)		(791)		(792)		(793)		(794)		(795)		(796)		(797)		(798)		(799)		(800)		(801)		(802)		(803)		(804)		(805)		(806)		(807)		(808)		(809)		(810)		(811)		(812)		(813)		(814)		(815)		(816)		(817)		(818)		(819)		(820)		(821)		(822)		(823)		(824)		(825)		(826)		(827)		(828)		(829)		(830)		(831)		(832)		(833)		(834)		(835)		(836)		(837)		(838)		(839)		(840)		(841)		(842)		(843)		(844)		(845)		(846)		(847)		(848)		(849)		(850)		(851)		(852)		(853)		(854)		(855)		(856)		(857)		(858)		(859)		(860)		(861)		(862)		(863)		(864)		(865)		(866)		(867)		(868)		(869)		(870)		(871)		(872)		(873)		(874)		(875)		(876)		(877)		(878)		(879)		(880)		(881)		(882)		(883)		(884)		(885)		(886)		(887)		(888)		(889)		(890)		(891)		(892)		(893)		(894)		(895)		(896)		(897)		(898)		(899)		(900)		(901)		(902)		(903)		(904)		(905)		(906)		(907)		(908)		(909)		(910)		(911)		(912)		(913)		(914)		(915)		(916)		(917)		(918)		(919)		(920)		(921)		(922)		(923)		(924)		(925)		(926)		(927)		(928)		(929)		(930)		(931)		(932)		(933)		(934)		(935)		(936)		(937)		(938)		(939)		(940)		(941)		(942)		(943)		(944)		(945)		(946)		(947)		(948)		(949)		(950)		(951)		(952)		(953)		(954)		(955)		(956)		(957)		(958)		(959)		(960)		(961)		(962)		(963)		(964)		(965)		(966)		(967)		(968)		(969)		(970)		(971)		(972)		(973)		(974)		(975)		(976)		(977)		(978)		(979)		(980)		(981)		(982)		(983)		(984)		(985)		(986)		(987)		(988)		(989)		(990)		(991)		(992)		(993)		(994)		(995)		(996)		(997)		(998)		(999)		(1000)	
1	陽	同位	4.60、4.0/3.8	⑤	⑤	⑤	0.12	0.10	0.10	0.16	○																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																				

変異もなく安定であったのに対し、比較例1のアイシ・ドゥは市販の青色雲母チタン系顔料に含まれる珪素の活性のために変異が認められた。

さらに、実施例1及び比較例1の化粧料30gをそれぞれ共栓付50ml入り試験管に入れ、これに0.1N酸性ソーダ水溶液30mlを加えて分散後、試験管立てに静置し24時間後の色調を肉眼で観察したところ、実施例1のアイシ・ドゥは変色せず安定であったのに対し、比較例1のアイシ・ドゥは黄赤色に変色していた。

実施例2

群青(紫)	120
タルク	100
二酸化チタン	20
製造例5で得た製品	200
カルナバウ	20
ミツロウ	40
固形パラフィン	100
スタワラン	210
グリセリルトリブーエチルヘキサン酸エステル	120

リゾールビンBOA	0.5
製造例2で得た製品	0.4
酸化鉄(赤)	0.1
光防防止剤	適量

製法：アルキッド樹脂の一部とクエン酸アセチルトリアブチルの一部にリゾールビンBOA、群青を加えよく練り合わせる(原料部)。製造例2で得た製品以外の残りの成分を混合溶解し、これに原料部と製造例2で得た製品を加えよく混合して均一に分散しネイルエナメルを得た。

比較例2

実施例3中の製造例2で得た製品を従来の市販の赤色雲母チタン系顔料にかえた以外は実施例3と同様にしてネイルエナメルを得た。

実施例3及び比較例2のネイルエナメル10mlをそれぞれ共栓付20ml入りガラス容器に入れ、これにキセノンランプを30時間照射した。照射後の色調と照射前の色調を比較するためJIS試験紙(日本テストパネル工業製)に0.45mmの厚さに塗布し、これをカラーアナライザー607を用いて測

ソルビタンセスキオレイン酸エステル

1.0

防腐剤

適量

香料

適量

製法：群青、タルク、二酸化チタン、製造例5で得た製品にスタワランの一部とソルビタンセスキオレイン酸エステルを加えコロイドミルで処理する(原料部)。

他の成分を混合し、加熱溶解し、これに原料部を加えホモミキサーで均一に分散する。分散液型に流し込み急冷し、スチック型アイシ・ドゥを得た。このアイシ・ドゥは実施例1と同様に変異、変色のない安定なアイシ・ドゥであった。

実施例3

ニトロセルロース	100
アルキッド樹脂	100
クエン酸アセチルトリアブチル	50
酢酸エチル	200
酢酸ブチル	150
エチルアルコール	50
トルエン	340

色して、顕色値から照射前後の色差(ΔE)を求めた。

実施例3のネイルエナメルは $\Delta E=0.1$ で変色もせず安定であったのに対し、比較例2のネイルエナメルは $\Delta E=1.8$ であり変色がみられた。

実施例4

二酸化チタン	45
酸化鉄(赤)	0.5
黄色4号アルミニウムレーキ	0.6
赤色223号	0.2
製造例5で得た製品	1.0
キャンデリラロウ	20
固形パラフィン	80
ミツロウ	50
カルナバウ	50
ラノリン	100
ヒマシ油	40.8
イソプロピルミリスチン酸エステル	150
香料	適量
酸化防止剤	適量

製法：二酸化チタン、酸化鉄（赤）、黄色 4 号アルミニウムレーキをヒマシ油の一部に加えローラーで処理する（顔料部）。赤色 223 号をヒマシ油の一部に溶解する（染料部）。製造例 5 で得た製品以外の残りの成分を混合し加熱溶解した後、製造例 5 で得た製品を加えホモミキサーで均一に分散する。分散後、型に流し込み急冷し、スチック状になったものを容器に差し込みフレーミングを行ない、口紅を得た。

実施例 5

酸化鉄（黒）	0.5
製造例 4 で得た製品	18.5
酢酸ビニル樹脂エマルジョン（40 系）	40.0
カルボキシメチルセルロース（10 系水溶液）	15.0
グリセリン	6.0
イオン交換水	18.0
ポリオキシエチレン（20 モル）ソルビタンモノオレイン酸エステル	1.0
防腐剤	適量
香料	適量

製法：精製水にグリセリン、ポリオキシエチレン

モノオレイン酸エステルを加え、加熱溶解した後酸化鉄（黒）を加えコロイドミルで処理する（顔料部）。他の成分を混合し 70℃ に加熱する。これに顔料部と製造例 6 で得た製品を加えホモミキサーで均一に分散し、アイライナーを得た。このアイライナーは変臭、アルカリ中での変色もなく安定であった。

実施例 6

実施例 5 の配合処方中の製造例 6 で得た製品を、製造例 7 で得た製品（黒色）に替えて実施例 5 と同様の方法でアイライナーを得た。このアイライナーは変臭や分散性にも優れた安定なものであった。

比較例 3

実施例 6 中の製造例 7 で得た製品を従来の市販の黒色雲母チタン系顔料（チミカ Na、アンチークシルバー Mearl 社）に替えた以外は実施例 7 と同様にしてアイライナーを得た。

実施例 7 及び比較例 3 の化粧料をそれぞれ密封付 20 ml 入りガラス容器に入れ 1 週間静置し観察す

たところ、比較例 3 のアイライナーでは黒色粉末の分離が認められた。製造直後との色調の差異を調べるために実施例 3 および比較例 2 と同様の方法で色差（ ΔE ）を求めた。

実施例 7 のアイライナーは $\Delta E = 0.1$ で変色もなく安定であったのに対し、比較例 3 のアイライナーは $\Delta E = 1.0$ であり変色がみられた。

実施例 7

酸化鉄（赤）	0.2
赤色 226 号	0.5
製造例 2 で得た製品	5.0
マイカ	54.3
タルク	2.4
グリセリトリ 2-エチルヘキサン酸エステル	5.0
ワセリン	2.0
スクワラン	6.0
ソルビタンセスキオレイン酸エステル	1.5
香料	適量
防腐剤	適量

製法：酸化鉄（赤）、赤色 226 号、酢酸、マイカ、

タルクをニーダーでよくかきまぜる（顔料部）。精製水を 70℃ に保つ（水相）。香料と製造例 2 で得た製品を除く他の成分を混合し、加熱溶解して 70℃ に保つ（油相）。

水相に油相を加え、ホモミキサーで均一に乳化し、これを粉末部に加えニーダーで練り合わせた後水分を蒸発させ粉砕機で処理する。さらに、これをよくかきまぜながら香料を均一に噴霧した後、製造例 2 で得たチタン化合物で被覆された雲母を均一に混合し圧縮成型して固型の頬紅を得た。

（以下 余白）

比較例 4

実施例 7 中の製造例 2 で得た製品を従来の市販の赤紫色雲母チタン系顔料にかえた以外は実施例 7 と同様にして顔紅を得た。

実施例 7 及び比較例 4 の顔紅それぞれ 5 g を共栓付 20 ml ガラス容器に入れ、これにキセノンランプを 30 時間照射した。照射前後の色差 (ΔE) を比較例 2 と同様の方法で測定したところ、実施例 7 の顔紅は $\Delta E = 0.1$ で変色もせず安定であったのに対し、比較例 4 の顔紅は褪色のため $\Delta E = 1.3$ であり変色がみられた。

次に実施例 7 及び比較例 4 の顔紅を用いて 18 才 ~ 24 才までの日本人女性専門パネル 30 名を対照として外観色と塗布色の色味の違いを官能評価したところ表 2 のように実施例 7 の顔紅では 90 % 以上のパネルが外観色と塗布色の一致を認めたのに対し、比較例 4 の顔紅は一部に色浮きが生じ外観色に比べて塗布色は赤味が強いとしたパネルが 30 % もいた。

表 2

		色 白 パネル (10名)	普通肌色 パネル (10名)	色 黒 パネル (10名)
実施例 7 の製品	外観色と塗布色との一致を認めたもの	9/10	10/10	8/10
	外観色と塗布色に差を認めたもの	1/10	0/10	2/10
比較例 4 の製品	外観色と塗布色との一致を認めたもの	7/10	8/10	6/10
	外観色と塗布色に差を認めたもの	3/10	2/10	4/10

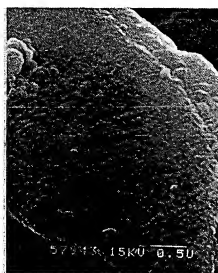
(以下 余 白)

4. 図面の簡単な説明

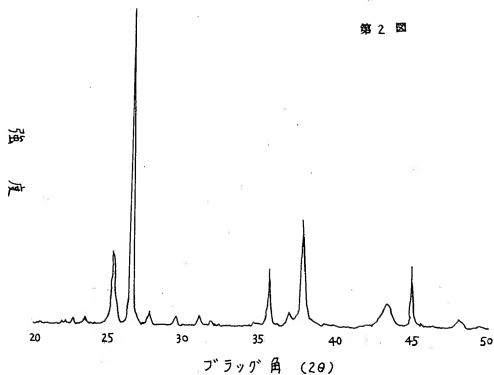
第 1 図は実施例 1 で得られた中間体 A の ~~走査型電子顕微鏡写真 (30000 倍)~~、第 2 図は上述の中間体 A の X 線回折図 (Cu-K α 線)、第 3 図は実施例 1 で得られた本発明品の ~~走査型電子顕微鏡写真 (30000 倍)~~、第 4 図は本発明品の Ti2P の EDS 分析図である。

特許出願人 株式会社 資生堂

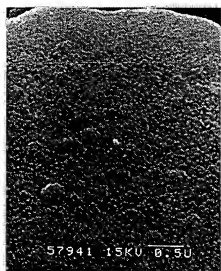
第 1 図



第 2 図



第 3 図



第 4 図

